



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 197 11 304 A 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 F 4/52
C 08 F 10/00
// C 07 F 5/06, 17/00

②1 Aktenzeichen: 197 11 304.4
②2 Anmeldetag: 18. 3. 97
④3 Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 197 11 304 A 1

③0 Unionspriorität:
8-062610 19.03.96 JP
⑦1 Anmelder:
Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka, JP
⑦4 Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München

⑦2 Erfinder:
Kumamoto, Shin-ichi, Ichihara, Chiba, JP;
Katayama, Hiroaki, Ichihara, Chiba, JP; Imai, Akio,
Ichihara, Chiba, JP

⑤4 Eine Aluminiumverbindung enthaltender fester Katalysatorbestandteil, Katalysator für Olefinpolymerisation und Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers

⑤7 Ein eine Aluminiumverbindung enthaltender fester Katalysatorbestandteil, erhalten durch Inkontaktbringen eines Trägers mit einer Organoaluminiumoxyverbindung, gefolgt von Inkontaktbringen mit einer Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest; ein ein Übergangsmetall enthaltender fester Katalysatorbestandteil, erhalten durch Inkontaktbringen des eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils mit einer Übergangsmetallverbindung; ein Katalysator zur Olefinpolymerisation, umfassend eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteil und eine Organoaluminiumverbindung; und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers, umfassend die Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins unter Verwendung des Katalysators zur Olefinpolymerisation.

DE 197 11 304 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft einen festen Katalysatorbestandteil für Olefinpolymerisation, der sich auf einem Träger befindet, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung desselben. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen Olefinpolymerisationskatalysator, der für Aufschlammungspolymerisation und Gasphasenpolymerisation angewandt werden kann und ein Olefinpolymer mit ausgezeichneten Teilcheneigenschaften mit hoher Polymerisationsaktivität in dem Fall ergibt, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung desselben.

Über eine Reihe von Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung einer Übergangsmetallverbindung wurde bereits berichtet. Im Fall einer Metallocenübergangsmetallverbindung offenbart JP-58019309-A ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung eines Metallocenkomplexes und eines Aluminioxans. JP-01502036-A offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung eines Metallocenkomplexes und einer Borverbindung. WO94/10180 und JP-06329714-A offenbaren einen Olefinpolymerisationskatalysator, der einen Metallocenkomplex und eine modifizierte Aluminiumoxyverbindung umfaßt, und hohe Polymerisationsaktivität zeigt. Jedoch weisen die mit den vorgeschlagenen löslichen Metallocenkatalysatoren erhaltenen Olefinpolymere unregelmäßige Form und geringe Schüttdichte auf. Wenn der Metallocenkatalysator auf eine Aufschlammungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation angewandt wird, entstehen Probleme, wie schlechte Hitzeübertragung und Abnahme in der Produktivität durch Bildung eines Agglomeratpolymers und Haftung eines gebildeten Polymers an der Wand eines Polymerisationsbehälters.

Um diese Probleme zu lösen, sind Verfahren zum Aufbringen eines Teils oder aller Katalysatorbestandteile auf einem anorganischen Oxidträger zum Beispiel in JP-61108610-A, JP61276805-A und JP61296008-A vorgeschlagen. Weiter ist das Aufbringen von Katalysatorbestandteilen auf einen organischen Träger, wie einen Polystyrolträger mit zum Beispiel einer polaren funktionellen Gruppe im US Patent Nr. 5,362,824 und JP-07053623-A vorgeschlagen. Mit diesen Verfahren können Olefinpolymere, die ausgezeichnet in der Teilcheneigenschaft sind, erhalten werden. Jedoch ist die katalytische Aktivität bei diesen Verfahren noch unzureichend und daher ist ein Katalysatorsystem auf einem Träger mit hoher Aktivität erforderlich.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist, einen Olefinpolymerisationskatalysator, der ein Olefinpolymer mit ausgezeichneter Teilcheneigenschaft und hohe Polymerisationsaktivität bei Aufschlammungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation ergibt, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers mit dem Katalysator bereitzustellen.

Die vorliegende Erfindung stellt einen Olefinpolymerisationskatalysator, der ein Olefinpolymer mit ausgezeichneten Teilcheneigenschaften mit hoher Polymerisationsaktivität in dem Fall ergibt, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung desselben.

Ferner stellt die vorliegende Erfindung auch einen Olefinpolymerisationskatalysator, der ein Olefinpolymer mit ausgezeichneten Teilcheneigenschaften mit hoher Polymerisationsaktivität in dem Fall ergibt, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers unter Verwendung desselben.

standteils mit einer Übergangsmetallverbindung, einen Katalysator für Olefinpolymerisation, umfassend den einen Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteil und eine Organoaluminiumverbindung, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers bereit, das die Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins unter Verwendung des Katalysators für Olefinpolymerisation umfaßt.

Die vorliegende Erfindung wird im einzelnen erläutert.

(A) Träger

Der bei der vorliegenden Erfindung verwendete Träger (A) schließt anorganische Träger und organische Träger ein. Eine Mehrzahl von Trägern kann als Gemisch verwendet werden, und der Träger kann eine kleine Menge Wasser als absorbiertes Wasser oder Kristallisationswasser enthalten. Der Träger ist vorzugsweise porös. Das Mikroporenvolumen des porösen Trägers ist vorzugsweise nicht geringer als 0,1 ml/g, stärker bevorzugt nicht weniger als 0,3 ml/g. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise 5 bis 1000 µm, stärker bevorzugt 10 bis 500 µm.

Beispiele des anorganischen Trägers schließen anorganische Oxide, Magnesiumverbindungen und Tonminerale ein. Beispiele des anorganischen Oxids schließen SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 und Doppeloxide davon, z. B. $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{—MgO}$, $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—MgO}$, ein. Beispiele der Magnesiumverbindung schließen MgCl_2 und $\text{MgCl}(\text{OEt})$ ein. Beispiele des Tonminerals schließen Kaolin, Bentonit, Kibushiton, Geyloamton, Allophan, Hisingerit, Pyrophyllit, Talkum, Glimmer, Montmorillonit, Vermiculit, Chlorite, Palygorskit, Kaolinit, Nacrit, Dickit und Halloysit ein.

Beispiele des organischen Trägers schließen Acrylpolymere, Styrolpolymere, Ethylenpolymere und Propylenpolymere ein. Von diesen sind Acrylpolymere und Styrolpolymere bevorzugt.

Beispiele des Acrylpolymeren schließen Polymere von acrylischen Monomeren, wie Acrylnitril, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäuremethylester und Methacrylnitril, und Copolymere der Monomere und vernetzender polymerisierbarer Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Bindungen ein.

Beispiele des Styrolpolymeren schließen Polymere von Styrolmonomeren, wie Styrol, Vinyltoluol und Ethylvinylbenzol, und Copolymere der Monomere und vernetzender polymerisierbarer Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Bindungen ein.

Spezielle Beispiele der vernetzenden polymerisierbaren Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Bindungen schließen Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylketon, Phthalsäurediallylester, Maleinsäurediallylester, N,N'-Methylen-bisacrylamid, Ethylenglycoldimethacrylat und Polyethylenglycoldimethacrylat ein.

Es ist bevorzugt, daß der organische Träger eine polare funktionelle Gruppe aufweist. Als polare funktionelle Gruppe sind eine primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Iminogruppe, Amidgruppe, Imidgruppe, Hydrazidgruppe, Amidinogruppe, Hydroxylgruppe, Hydroperoxygruppe, Carboxylgruppe, Formylgruppe, Methyloxy-carbonylgruppe, Carbamoylgruppe, Sulfongruppe, Sulfingruppe, Sulfenogruppe, Thiolgruppe, Thiocarboxylgruppe, Thioformylgruppe, Pyrrolylgruppe, Imidazolylgruppe, Piperidylgruppe, Indazolylgruppe und Car-

bazolygruppe bevorzugt. Stärker bevorzugt sind eine primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Iminogruppe, Amidgruppe, Imidgruppe, Hydroxylgruppe, Formylgruppe, Carboxylgruppe, Sulfongruppe und Thiolgruppe. Insbesondere bevorzugt sind eine primäre Aminogruppe und sekundäre Aminogruppe.

In bezug auf ein Verfahren zur Herstellung des organischen Trägers mit einer polaren funktionellen Gruppe kann, wenn der organische Träger ursprünglich eine polare funktionelle Gruppe aufweist, der organische Träger wie er ist verwendet werden. Ein oder mehrere Arten von polaren funktionellen Gruppen können auch durch eine geeignete chemische Behandlung des organischen Trägers als Matrix eingeführt werden. Die chemische Behandlung kann jedes Verfahren sein, das zur Einführung der polaren funktionellen Gruppe in den organischen Träger fähig ist. Zum Beispiel ist es eine Reaktion zwischen einem Acrylpolymer und einem Polyalkylenpolyamin, wie Ethylendiamin, Propandiamin, Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin und Dipropylentriamin. Als spezielles Verfahren für eine solche Reaktion gibt es zum Beispiel ein Verfahren der Behandlung eines Acrylpolymer (z. B. Polyacrylnitril) im Aufschlammungszustand in einer gemischten Lösung aus Ethylendiamin und Wasser bei 100°C oder mehr, vorzugsweise 120 bis 150°C.

Die Menge der polaren funktionellen Gruppe pro Grammeinheit im organischen Träger mit einer polaren funktionellen Gruppe beträgt vorzugsweise 0,01 bis 50 mmol/g, stärker bevorzugt 0,1 bis 20 mmol/g.

(B) Organoaluminiumoxyverbindung

Als Organoaluminiumoxyverbindung (B) kann in der vorliegenden Erfindung eine bekannte Organoaluminiumoxyverbindung verwendet werden. Bevorzugte Beispiele schließen ein cyclisches Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-\}_a$ und/oder ein lineares Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\text{R}^1(-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-)_b\text{AlR}_2^1$ ein (R^1 stellt einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen dar und alle Reste R^1 können gleich oder verschieden sein; und jedes "a" und "b" stellt eine ganze Zahl von nicht weniger als 1 dar).

Spezielle Beispiele des Rests R^1 in dem cyclischen Aluminoxan mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\{-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-\}_a$ und des linearen Aluminoxans mit einer Struktur der allgemeinen Formel $\text{R}^1(-\text{Al}(\text{R}^1)-\text{O}-)_b\text{AlR}_2^1$ schließen Alkylreste mit 1–10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Pentyl- und Neopentylgruppen ein. Er ist vorzugsweise eine Methyl- oder Isobutylgruppe, stärker bevorzugt eine Methylgruppe. Jedes "a" und "b" stellt vorzugsweise eine ganze Zahl von 1 bis 40, stärker bevorzugt 3 bis 20, dar.

Das Aluminoxan kann mit verschiedenen Verfahren, zum Beispiel einem bekannten Verfahren, hergestellt werden. Zum Beispiel kann es durch Inkontaktbringen einer Lösung, hergestellt durch Lösen mindestens eines Trialkylaluminiums (z. B. Trimethylaluminium) in einem geeigneten organischen Lösungsmittel (z. B. Benzol, ein aliphatischer Kohlenwasserstoff) mit Wasser hergestellt werden. Gemäß einem anderen Verfahren kann es durch Inkontaktbringen mindestens eines Trialkylaluminiums (z. B. Trimethylaluminium) mit einem Kristallwasser enthaltenden Metallsalz (z. B. Kupfersulfat-Hydrat) hergestellt werden.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Or-

ganoaluminiumoxyverbindung kann eine kleine Menge eines Trialkylaluminiums enthalten, das bei der Herstellung gebildet wird.

(C) Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest schließt jede Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest ein und ist vorzugsweise eine aromatische oder aliphatische Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest. Eine Verbindung mit einer polaren funktionellen Gruppe zusammen mit dem elektronenanziehenden Rest ist bevorzugt. Der elektronenanziehende Rest ist ein Substituent, dessen Hammett-Substituentenkonstante σ positiv ist, und Beispiele davon schließen ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom, Jodat, eine Cyano-Gruppe, Nitrogruppe, Carbonylgruppe, Sulfongruppe und Phenylgruppe ein. Der polare funktionelle Rest schließt einen funktionellen Rest, der zur Bildung einer chemischen Bindung zu einem Organoaluminium fähig ist, ein, und Beispiele davon schließen eine Hydroxylgruppe, primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Iminogruppe, Amidgruppe, Imidgruppe, Formylgruppe, Carboxylgruppe, Sulfongruppe und Thiolgruppe ein. Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest kann verschiedene oder eine Mehrzahl von elektronenanziehenden Resten oder polaren funktionellen Resten aufweisen.

Spezielle Beispiele der Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest schließen Verbindungen mit einem polaren funktionellen Rest, zusammen mit dem elektronenanziehenden Rest, wie Pentafluorphenol, 2,3,5,6-Tetrafluorphenol, 2,4,6-Trifluorphenol, 2,3-Difluorphenol, 2,4-Difluorphenol, 2,5-Difluorphenol, 2,6-Difluorphenol, 3,4-Difluorphenol, 3,5-Difluorphenol, 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 2-Trifluormethylphenol, 3-Trifluormethylphenol, 4-Trifluormethylphenol, Pentafluorbenzamid, Pentafluoranilin, Pentafluorbenzoesäure, Pentafluorbenzylalkohol, Pentafluorthiophenol, 2,2,2-Trifluorethylalkohol, 1H,1H-Pentafluorpropanol, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propylalkohol, Trifluoressigsäure, Trifluormethansulfonsäure, Pentachlorphenol, Pentabromphenol, 2-Chlor-4-fluorphenol, 2-Brom-4-fluorphenol, 2-Brom-4,5-difluorphenol, Tetrafluorocatechin und Tetrafluorhydrochinon ein. Von ihnen sind halogenierte Phenole bevorzugt, fluorierte Phenole starker bevorzugt. Insbesondere bevorzugt ist Pentafluorphenol.

(D) Übergangsmetallverbindung

Als bei der vorliegenden Erfindung verwendete Übergangsmetallverbindung (D) kann jede Übergangsmetallverbindung mit Olefinpolymerisationsaktivität verwendet werden. Eine Metallocenübergangsmetallverbindung ist bevorzugt.

Die Metallocenübergangsmetallverbindung wird normalerweise durch die allgemeine Formel $\text{ML}_a\text{X}_{n-a}$ wiedergegeben (in der M ein Übergangsmetallatom der 4. Gruppe oder Lanthanidreihe des Periodensystems der Elemente (1993, IUPAC) darstellt; L einen Rest mit einem Cyclopentadienylgerüst oder einen Rest mit einem Heteroatom darstellt, wobei mindestens einer davon ein Rest mit einem Cyclopentadienylgerüst ist, und eine Mehrzahl von L gleich oder verschieden sein kann und miteinander verbunden sein kann; X ein Halogenatom

oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt; "a" eine Zahl darstellt, die den Ausdruck $0 < a \leq n$ erfüllt; und n eine Wertigkeit eines Übergangsmetallatoms M darstellt).

In der vorstehenden Formel ist M ein Übergangsmetallatom der 4. Gruppe oder Lanthanidreihe des Periodensystems der Elemente (1993, IUPAC), und Beispiele davon schließen Übergangsmetalle der 4. Gruppe des Periodensystems, wie ein Titanatom, Zirkoniumatom und Hafniumatom, und Übergangsmetalle der Lanthanidreihe, wie Samarium, ein. Bevorzugt sind ein Titanatom, Zirkoniumatom und Hafniumatom.

L in der vorstehenden Formel der Metallocenübergangsmetallverbindung ist ein Rest mit einem Cyclopentadienylgerüst oder ein Rest mit einem Heteroatom, und mindestens einer der Reste L weist ein Cyclopentadienylgerüst auf. Eine Mehrzahl von L kann gleich oder verschieden sein und kann miteinander verbunden sein. Der Rest mit einem Cyclopentadienylgerüst ist zum Beispiel eine Cyclopentadienylgruppe, eine substituierte Cyclopentadienylgruppe oder ein polycyclischer Rest mit einem Cyclopentadienylgerüst. Beispiele des Substituenten der substituierten Cyclopentadienylgruppe schließen einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und eine Silylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ein. Beispiele des polycyclischen Rests mit einem Cyclopentadienylgerüst schließen eine Indenylgruppe und eine Fluorenylgruppe ein. Beispiele des Heteroatoms des Rests mit einem Heteroatom schließen ein Stickstoffatom, Sauerstoffatom, Phosphoratom und Schwefelatom ein.

Bestimmte Beispiele des substituierten Cyclopentadienylrests schließen Methylcyclopentadienyl-, Ethylcyclopentadienyl-, n-Propylcyclopentadienyl-, n-Butylcyclopentadienyl-, Isopropylcyclopentadienyl-, Isobutylcyclopentadienyl-, sec-Butylcyclopentadienyl-, tert-Butylcyclopentadienyl-, 1,2-Dimethylcyclopentadienyl-, 1,3-Dimethylcyclopentadienyl-, 1,2,3-Trimethylcyclopentadienyl-, 1,2,4-Trimethylcyclopentadienyl-, Tetramethylcyclopentadienyl- und Pentamethylcyclopentadienylgruppen ein.

Bestimmte Beispiele des polycyclischen Rests mit einer Cyclopentadienylgruppe schließen Indenyl-, 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl- und Fluorenylgruppen ein.

Beispiele des Rests mit einem Heteroatom schließen Methylamino-, tert-Butylamino-, Benzylamino-, Methoxy-, tert-Butoxy-, Phenoxy-, Pyrrolyl- und Thiomethoxygruppen ein.

Die Reste mit einem Cyclopentadienylgerüst oder der Rest mit einem Cyclopentadienylgerüst und der Rest mit einem Heteroatom können miteinander mit einem Alkylenrest, wie eine Ethylen- und Propylengruppe, substituierten Alkylenrest, wie Isopropyliden- und Diphenylmethylengruppe, Silylengruppe oder substituierten Silylenrest, wie Dimethylsilylen-, Diphenylsilylen- und Methylsilylsilylengruppe, verbunden sein.

X in der vorstehenden Formel der Metallocenübergangsmetallverbindung ist ein Halogenatom oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bestimmte Beispiele von X schließen ein Halogenatom, wie Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom, einen Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe und Benzylgruppe ein.

Von den durch ML_aX_{n-a} wiedergegebenen Metallocenübergangsmetallverbindungen schließen bestimmte Beispiele der Verbindung, in der M ein Zirkonium-

atom ist, ein:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdibromid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdibromid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdibromid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl, Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdibromid, Bis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdibromid, Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl, Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdibromid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdibromid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdimethyl, Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylen-bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylen-(cyclopentadienyl)fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Cyclopentadienylmethylaminozirkoniumdichlorid, Cyclopentadienylphenoxyzirkoniumdichlorid, Dimethyl(tert-butylamino)(tetramethylcyclopentadienyl)silanzirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)zirkoniumdichlorid und Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)zirkoniumdichlorid.

Verbindungen, in denen Zirkonium in den vorstehenden Zirkoniumverbindungen durch Titan oder Hafnium ersetzt ist, können ebenfalls als Beispiele veranschaulicht werden.

(E) Organoaluminiumverbindung

Als Organoaluminiumverbindung (E) kann in der vorliegenden Erfindung eine bekannte Organoaluminiumverbindung verwendet werden. Bevorzugt ist eine Organoaluminiumverbindung der allgemeinen Formel $R_c^2AlY_{3-c}$ (in der R^2 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen darstellt; Y ein Wasserstoffatom und/oder Halogenatom darstellt; und "c" eine ganze Zahl von 0 bis 3 darstellt).

Bestimmte Beispiele von R^2 schließen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl- und n-Hexylgruppen ein. Bevorzugt sind eine Methylgruppe, Ethylgruppe und Isobutylgruppe. Bestimmte Beispiele des Halogenatoms für Y schließen ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom und Jodatom ein. Ein Chloratom ist bevorzugt.

Bestimmte Beispiele der durch die vorstehende allgemeine Formel $R_c^2AlY_{3-c}$ wiedergegebenen Organoaluminiumverbindung schließen Trialkylaluminiumverbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisobutylaluminium und Tri-n-hexylaluminium, Dialkylaluminiumchloride, wie Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Di-n-propylaluminiumchlorid, Diisobutylaluminiumchlorid und Di-n-hexylaluminiumchlorid, Alkylaluminiumdichloride, wie Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumdichlorid, n-Propylaluminiumdichlorid, Isobutylaluminiumdichlorid und n-Hexylaluminiumdichlorid, und Dialkylaluminiumhydride, wie Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Di-n-propylaluminium-

hydrid, Diisobutylaluminiumhydrid und Di-n-hexylaluminiumhydrid ein. Von ihnen sind Trialkylaluminiumverbindungen bevorzugt. Stärker bevorzugt sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium und Triisobutylaluminium.

(F) Eine Aluminiumverbindung enthaltender fester Katalysatorbestandteil

Der erfindungsgemäße eine Aluminiumverbindung enthaltende feste Katalysatorbestandteil wird durch Inkontaktbringen des Trägers (A) mit der Organoaluminiumoxyverbindung (B), gefolgt von Inkontaktbringen der Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest (C) erhalten. Bei einem Verfahren mit zuerst Inkontaktbringen der Organoaluminiumoxyverbindung (B) mit der Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest (C), gefolgt von Inkontaktbringen mit dem Träger (A), ist die Polymerisationsaktivität des erhaltenen eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysators nicht ausreichend.

Es wird bevorzugt, daß das Kontaktverfahren in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird. Die Kontakttemperatur beträgt vorzugsweise -80 bis 200°C , stärker bevorzugt 0 bis 120°C . Die Kontaktzeit beträgt vorzugsweise 1 Minute bis 36 Stunden, stärker bevorzugt 10 Minuten bis 24 Stunden. Vorzugsweise ist ein zur Herstellung des eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils verwendetes Lösungsmittel ein aliphatisches oder aromatisches Lösungsmittel, das gegenüber dem Träger (A), der Organoaluminiumoxyverbindung (B), der Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest (C), der Übergangsmetallverbindung (D) und der Organoaluminiumverbindung (E) inert ist. Bestimmte Beispiele davon schließen n-Butan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Dichlormethan und Chloroform ein. Beispiele der Behandlung nach vollständigem Kontaktverfahren schließen Filtration eines Überstands, gefolgt von Waschen mit einem inerten Lösungsmittel und Verdampfen eines Lösungsmittels unter vermindertem Druck oder in einem Inertgasstrom ein, aber diese Behandlungen müssen nicht durchgeführt werden. Der entstehende eine Aluminiumverbindung enthaltende feste Katalysatorbestandteil kann zur Polymerisation als fluides trockenes oder halbtrockenes Pulver oder in einem inerten Lösungsmittel suspensiert verwendet werden.

Die Menge der Organoaluminiumoxyverbindung (B) im durch Inkontaktbringen des Trägers (A) mit der Organoaluminiumoxyverbindung (B) erhaltenen festen Bestandteil beträgt vorzugsweise nicht weniger als $0,1$ mmol, stärker bevorzugt nicht weniger als 1 mmol, bezogen auf die Aluminiumatome in 1 g des festen Bestandteils in trockenem Zustand. Wenn der durch Inkontaktbringen des Trägers (A) mit der Organoaluminiumoxyverbindung (B) erhaltene feste Bestandteil mit der Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest (C) in Kontakt gebracht wird, beträgt das Molverhältnis der Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest (C) zu den Aluminiumatomen der Organoaluminiumoxyverbindung im festen Bestandteil vorzugsweise $0,1$ bis 100 , stärker bevorzugt $0,2$ bis 2 , am stärksten bevorzugt $0,3$ bis 1 .

(G) Katalysator für Olefinpolymerisation

Der entstehende eine Aluminiumverbindung enthaltende feste Katalysatorbestandteil kann wie er ist für

die Polymerisation als ein Bestandteil des Katalysators zusammen mit der Übergangsmetallverbindung (D) und Organoaluminiumverbindung (E) verwendet werden. Der eine Aluminiumverbindung enthaltende feste Katalysatorbestandteil kann auch zur Polymerisation nach vorhergehendem Inkontaktbringen mit der Übergangsmetallverbindung (D) oder Organoaluminiumverbindung (E) verwendet werden. Vorzugsweise wird er vorher in Kontakt mit der Übergangsmetallverbindung (D) gebracht, wobei ein ein Übergangsmetall enthaltender fester Katalysatorbestandteil erhalten wird, der dann zur Polymerisation zusammen mit der Organoaluminiumverbindung (E) verwendet wird. Das Atomverhältnis Aluminiumatome der Organoaluminiumoxyverbindung (B) zu Übergangsmetallatomen der Übergangsmetallverbindung (D) beträgt vorzugsweise 3 oder mehr, stärker bevorzugt 5 bis 1000 , insbesondere 10 bis 500 . Das Atomverhältnis Aluminiumatome der Organoaluminiumverbindung (E) zu Übergangsmetallatomen der Übergangsmetallverbindung (D) beträgt vorzugsweise $0,01$ bis $10\,000$, stärker bevorzugt $0,1$ bis 5000 .

(H) Polymerisation

Bei der vorliegenden Erfindung kann jedes Olefin oder Diolefin mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen als Monomer für die Polymerisation verwendet werden. Bestimmte Beispiele davon schließen Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Hepten-1, Octen-1, Nonen-1, Decen-1, Hexadecen-1, Eicocen-1, 4-Methylpenten-1, 5-Methyl-2-penten-1, Vinylcyclohexan, Styrol, Dicyclopentadien, Norbornen und 5-Ethyliden-2-norbornen ein, sind aber nicht darauf beschränkt. Bei der vorliegenden Erfindung kann die Copolymerisation unter Verwendung von zwei oder mehreren Monomeren gleichzeitig durchgeführt werden. Bestimmte Beispiele der das Copolymer bildenden Monomere schließen Ethylen/ein α -Olefin, wie Ethylen/Propylen, Ethylen/Buten-1, Ethylen/Hexen-1, Ethylen/Propylen/Buten-1 und Ethylen/Propylen/5-Ethyliden-2-norbornen, und Propylen/Buten-1 ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

Das Polymerisationsverfahren ist nicht besonders beschränkt, und sowohl ein Flüssigphasenpolymerisationsverfahren als auch Gasphasenpolymerisationsverfahren können verwendet werden. Beispiele des für die Flüssigphasenpolymerisationsverfahren verwendeten Lösungsmittels schließen aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan, Pentan, Heptan und Octan, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol, und Kohlenwasserstoffhalogenide, wie Dichlormethan, ein. Es ist auch möglich, das zu polymerisierende Olefin selbst als Lösungsmittel zu verwenden. Die Polymerisation kann chargenweise, halbchargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, und die Polymerisation kann in zwei oder mehreren Stufen durchgeführt werden, die sich in den Reaktionsbedingungen unterscheiden. Die Polymerisationstemperatur beträgt vorzugsweise -50 bis 200°C , stärker bevorzugt 0 bis 100°C . Der Polymerisationsdruck beträgt vorzugsweise Normaldruck bis 100 kg/cm^2 , stärker bevorzugt Normaldruck bis 50 kg/cm^2 . Die Polymerisationsdauer wird geeignet gemäß der Art des gewünschten Olefinpolymers und der Reaktionsapparatur bestimmt und liegt im allgemeinen im Bereich von 1 Minute bis 20 Stunden. Bei der vorliegenden Erfindung kann ein Kettenübertragungsmittel, wie Wasserstoff, zur Einstellung des Molekulargewichts des bei der Polymerisation zu erhaltenden Olefinpolymers zugegeben werden.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgende Beispiele und Vergleichsbeispiele im einzelnen veranschaulicht, ist aber nicht darauf beschränkt. Eigenschaften des Olefinpolymers in den Beispielen wurden mit folgenden Verfahren gemessen.

(1) Der Gehalt an α -Olefin wurde aus den charakteristischen Absorptionen von Ethylen und α -Olefin mit einer Kalibrierungskurve unter Verwendung eines Infrarotspektrometers (1600-Serie, hergestellt von Perkin-Elmer Co.) bestimmt und wurde als kurzketzige Verzweigungszahl (SCB) pro 1000C dargestellt.

(2) MFR (Schmelzindex) wurde bei 190°C gemäß JIS K6760 gemessen.

(3) Die scheinbare Schüttdichte (BD) wurde durch Teilen des Gewichts des entstandenen Polymers durch das scheinbare Volumen bestimmt.

Beispiel 1

(1) Herstellung von mit Methylaluminoxan behandeltem Siliciumdioxid

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer, Tropftrichter und Thermometer ausgestatteten 200 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 9,78 g Siliciumdioxid (ES70X, hergestellt von Crossfield Co.), gebrannt unter einem Stickstoffstrom bei 300°C für 5 Stunden, eingebracht. Toluol (120 ml) wurde zugegeben, um eine Aufschlämmung zu bilden, und nach Abkühlen auf 4°C wurden 34,8 ml einer Toluollösung von Methylaluminoxan (1,97 mmol/g, hergestellt von Toso-Akzo Co.) zugetropft. Als Ergebnis wurde ein Gas erzeugt. Nach 30 Minuten Rühren bei 4°C, dann 5 Stunden bei 80°C, wurde der Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit 100 ml Toluol, einmal mit 100 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 12,3 g eines fluiden Feststoffs erhalten wurden.

Der Gehalt an Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrug 3,41 mmol.

(2) Herstellung einer Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer und einem Tropftrichter ausgestatteten 200 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 5,90 g des vorstehend in (1) hergestellten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids eingebracht. Toluol (80 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und 40 ml einer Toluollösung von Pentafluorphenol (3,70 g) zuge-
tropft. Als Ergebnis wurde ein Gas erzeugt. Nach 3 Stunden Rühren bei 30°C wurde der Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 80 ml Toluol, einmal mit 80 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 8,14 g eines fluiden Feststoffs erhalten wurden.

(3) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 1,55 g des vorstehend in (2) hergestellten

eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Toluol (35 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und 3,84 ml einer Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid (4 μ mol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 100 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Der Gehalt an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrug 8,77 μ mol bzw. 2,34 mmol.

(4) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert, und 85 g Butan und 15 g Buten-1 wurden eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) eingebracht und dann 23,7 mg des in vorstehend (3) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einleiten von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 17,8 g eines Olefinpolymers erhalten und ein Haften des Polymers an der Innenwand des Autoklaven nicht beobachtet. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $8,6 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Polymer wies eine SCB von 22,7, einen MFR von 0,0903 und eine BD von 0,35 (g/ml) auf.

Beispiel 2

(1) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 200 ml Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 10,2 g des wie in Beispiel 1 (1) hergestellten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids eingebracht. Toluol (100 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und nach Abkühlen auf 4°C wurden 30 ml einer Toluollösung von Pentafluorphenol (6,42 g) zugetropft, gefolgt von 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand fünfmal mit 100 ml Toluol gewaschen und dann 100 ml Toluol zugegeben, um eine Aufschlämmung zu bilden. Zu der Aufschlämmung wurden 69,7 ml einer Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid (4 μ mol/ml) gegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Nachdem der Überstand durch Filtration entfernt worden war, wurde der Rückstand dreimal mit 100 ml Toluol, einmal mit 100 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 19,7 μ mol bzw. 2,24 mmol.

Nachdem der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 1 Liter) auf 80°C erhitzt und evakuiert worden war, wurden 20 g NaCl, Buten-1 (Partialdruck: 660 mmHg) und Ethylen (Partialdruck: 11 kg/cm²) eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 72°C. Dann wurden 0,2 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1,0 mmol/ml) und 39,0 mg des vorstehend in (1) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei etwa 80°C durchgeführt, während ein gemischtes Gas von Ethylen und Buten-1 (Gehalt an Buten-1: 1,8%) eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Sechzig Minuten nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Die Masse im Autoklaven wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei 41,4 g eines Olefinpolymers erhalten wurden. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $5,5 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 18,3 und einen MFR von 0,05 oder weniger auf.

Beispiel 3

(1) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 1,43 g des in Beispiel 1 (2) hergestellten eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Toluol (35 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und 3,50 ml einer Toluollösung von Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(tert-butylammonium)titandichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Nachdem der Überstand durch Filtration entfernt wurde, wurde der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Der Gehalt an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrug 7,63 µmol bzw. 2,34 mmol.

(2) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert und 100 g Butan wurden eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) eingebracht und dann 49,0 mg des vorstehend in (1) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 6,38 g eines Olefinpolymers erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $1,7 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

(1) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert, und 100 g Butan und 3 ml Hexen-1 wurden eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) und 1 ml einer Toluollösung von Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(tert-butylammonium)titandichlorid (1 µmol/ml) eingebracht, gefolgt von Einbringen von 81,3 mg des in Beispiel 1 (2) hergestellten eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Fünf- und zwanzig Minuten nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 8,72 g eines Olefinpolymers erhalten und eine Haftung des Polymers an der Innenwand des Autoklaven nicht festgestellt. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $2,1 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 19,2 und einen MFR von weniger als 0,05 auf.

Beispiel 5

(1) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre eines mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolbens durch Stickstoff ersetzt war, wurden 1,96 g des in Beispiel 1 (2) hergestellten eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Toluol (40 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und 5,97 ml einer Toluollösung von Ethylenbisindenylzirkoniumdichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 7,67 µmol bzw. 2,34 mmol.

(2) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert, und 95 g Butan und 5 g Buten-1 wurden eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen zugegeben, so daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1,0 mmol/ml) eingebracht und dann 20,6 mg des in Abschnitt (1) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Partialdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einleiten von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden

10,4 g eines Olefinpolymers erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $6,6 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 19,5 und einen MFR von weniger als 0,05 auf.

Beispiel 6

(1) Herstellung einer Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 2,58 g des in Beispiel 1 (1) hergestellten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids eingebracht. Toluol (50 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlammung zugegeben und 0,93 ml 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propyl-alkohol zugetropft. Als Ergebnis wurde ein Gas erzeugt. Nach 3 Stunden Rühren bei 30°C wurde der Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 3,30 g eines fluiden Feststoffs erhalten wurden.

(2) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre eines mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolbens durch Stickstoff ersetzt war, wurden 1,32 g des in Abschnitt (1) hergestellten einer Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils darin eingebracht. Toluol (40 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlammung zugegeben und 3,50 ml einer Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 9,87 µmol bzw. 2,40 mmol.

(3) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert und 85 g Butan und 15 g Buten-1 eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) eingebracht und dann 34,1 mg des in Abschnitt (2) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 4,55 g eines Olefinpolymers erhalten und eine Haftung des Polymers an der Innenwand des Autoklaven nicht festgestellt. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $1,3 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 22,4 und einen MFR von weniger als 0,05 auf.

Beispiel 7

(1) Herstellung eines organischen Trägers

Ein Acrylnitril-Divinylbenzol-Copolymer (60 g) (Mikroporenvolumen von 0,62 ml/g für Mikroporen mit einem Radius von 100–5000 Å, Mikroporenvolumen von 0,71 ml/g für Mikroporen mit einem Radius von 35–5000 Å, durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 50 µm) wurde in einen mit einem Rührer, einem Rückflußkühler und einem Thermometer ausgestatteten zylindrischen 2 l-Kolben gegeben und 206 g Diethylentriamin und 36 g destilliertes Wasser zugegeben. Die Reaktion wurde 4 Stunden bei 130–140°C durchgeführt. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 1 l destilliertem Wasser gewaschen. Dann wurde der Rückstand unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 158 g eines fluiden Feststoffs erhalten wurden.

(2) Herstellung eines mit Methylaluminoxan behandelten organischen Trägers

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestatteten 200 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 8,05 g des in Abschnitt (1) hergestellten organischen Trägers eingebracht. Toluol (100 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlammung zugegeben und nach Abkühlen auf 4°C wurden 20,4 ml einer Toluollösung von Methylaluminoxan (1,97 mmol/g, hergestellt von Toso-Akzo Co.) zugetropft. Als Ergebnis wurde ein Gas erzeugt. Nach 30 Minuten Rühren bei 4°C, dann 2 Stunden bei 25°C wurde der Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 100 ml Toluol gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

(3) Herstellung einer Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer und einem Tropftrichter ausgestatteten 200 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 5,46 g des in (2) hergestellten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids eingebracht. Toluol (80 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlammung zugegeben und 30 ml einer Toluollösung von Pentafluorphenol (3,20 g) zugetropft. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 6,1 g eines fluiden Feststoffs erhalten wurden.

(4) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 50 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 2,09 g des in Abschnitt (3) hergestellten einer Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Toluol (40 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlammung und 2,85 ml einer Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml

Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein flui-
der Feststoff erhalten wurde. Die Mengen an Zirkonium
und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Fest-
stoffs betrugen 2,19 µmol bzw. 2,67 mmol.

(5) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatte-
ten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evaku-
iert und 85 g Butan und 15 g Buten-1 eingebracht, ge-
folgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde
Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm²
betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war,
wurde 1,0 ml einer Heptanlösung von Triisobutylalumi-
nium (1 mmol/ml) und dann 27,8 mg des vorstehend in
(4) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden fest-
en Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymeri-
sation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen
eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu
halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation
wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml
Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 2,08 g eines
Olefinpolymers erhalten und eine Haftung des Polymers
an der Innenwand des Autoklaven nicht festgestellt. Die
Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug
3,4 × 10⁷ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von
23,9 auf.

Beispiel 8

(1) Herstellung eines mit Isobutylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer,
einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestat-
teten 300 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wur-
den 8,42 g Siliciumdioxid (ES70X, hergestellt von Cross-
field Co.), das 5 Stunden bei 300°C unter einem Stick-
stoffstrom gebrannt worden war, eingebracht. Toluol
(100 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zuge-
geben und nach Abkühlen auf 4°C wurden 43,0 ml einer
Toluollösung von Methylaluminoxan (1,37 mmol/g, her-
gestellt von Toso-Akzo Co.) zugetropft. Nach 30 Minu-
ten Rühren bei 4°C, dann 5 Stunden bei 80°C wurde der
Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand
wurde viermal mit 100 ml Toluol, einmal mit 100 ml He-
xan gewaschen und dann unter vermindertem Druck
getrocknet, wobei 10,5 g eines fluiden Feststoffs erhal-
ten wurden.

(2) Herstellung eines eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer
und einem Tropftrichter ausgestatteten 300 ml-Kolben
durch Stickstoff ersetzt war, wurden 10,4 g vorstehend
in (1) hergestelltes mit Isobutylaluminoxan behandeltes
Siliciumdioxid eingebracht. Toluol (100 ml) wurde zur
Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und 40 ml einer
Toluollösung von Pentafluorphenol (3,75 g) zuge-
tropft. Nach 3 Stunden Rühren bei 30°C, dann 2,5 Stun-
den bei 80°C wurde der Überstand durch Filtration ent-
fernt. Der Rückstand wurde viermal mit 100 ml Toluol,
einmal mit 100 ml Hexan gewaschen und dann unter
vermindertem Druck getrocknet, wobei 12,1 g eines
fluiden Feststoffs erhalten wurden.

(3) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer
ausgestatteten 500 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt
war, wurden 2,13 g des vorstehend in (2) hergestellten
eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Kataly-
satorbestandteils eingebracht. Toluol (35 ml) wurde zur
Bildung einer Aufschlämmung und 9,0 ml einer Toluol-
lösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid
(4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren
bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Fil-
tration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml
Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann
unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein flui-
der Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des
entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 14,3 µmol bzw.
1,32 mmol.

(4) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatte-
ten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evaku-
iert und 90 g Butan und 10 g Buten-1 eingebracht, ge-
folgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde
Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm²
betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war,
wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylalumi-
nium (1 mmol/ml) und dann 14,5 mg des vorstehend in (3)
hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen
Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisa-
tion wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen ein-
geleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu hal-
ten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde
die Polymerisation durch Einleiten von 3 ml Ethanol ab-
gebrochen. Als Ergebnis wurden 6,99 g eines Olefinpo-
lymers erhalten und eine Haftung des Polymers an der
Innenwand des Autoklaven nicht festgestellt. Die Poly-
merisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug 3,4 ×
10⁷ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Polymer wies eine SCB von 20,2 auf.

Beispiel 9

(1) Herstellung eines ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer
ausgestatteten 100 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt
war, wurden 1,96 g des in Beispiel 1 (2) hergestellten
eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Kataly-
satorbestandteils darin eingebracht. Toluol (40 ml) wur-
de zur Bildung einer Aufschlämmung und 5,97 ml einer
Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlo-
rid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren
bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Fil-
tration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml
Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann
unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein flui-
der Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des
entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 12,0 µmol bzw.
2,44 mmol.

(2) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatte-

ten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert und 85 g Butan und 15 g Buten-1 eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen zugegeben, so daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triethylaluminium (1 mmol/ml) eingebracht und dann 22,2 mg des in vorstehend (1) hergestellten ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 6,73 g eines Olefinpolymers erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $2,5 \times 10^7$ (g/mol/Stunde).

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 23,6 und einen MFR von 3,34 auf.

Vergleichsbeispiel 1

(1) Aufbringen des Metallocenkomplexes auf mit Methylaluminoxan behandeltem Siliciumdioxid

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurde 1,00 g des in Beispiel 1 (1) hergestellten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids eingebracht. Toluol (35 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung und 3,41 ml einer Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 12,1 µmol bzw. 2,34 mmol.

(2) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert und 85 g Butan und 15 g Buten-1 wurden eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) und dann 65,9 mg des in Abschnitt (1) hergestellten festen Bestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einleiten von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 3,64 g eines Olefinpolymers erhalten und eine Haftung des Polymers an der Innenwand des Autoklaven nicht festgestellt. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $4,6 \times 10^6$ (g/mol/Stunde) und war sehr gering im Vergleich zur Durchführung einer Behandlung unter Verwendung eines elektronenanziehenden Rests.

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 23,1 und einen MFR von 0,746 auf.

Vergleichsbeispiel 2

(1) Aufbringen eines Metallocenkomplexes auf mit Methylaluminoxan behandeltem Siliciumdioxid

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 100 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 0,96 g des in Beispiel 1 (1) hergestellten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids darin eingebracht. Toluol (35 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben und 3,24 ml einer Toluollösung von Dimethylsilylen(tetramethylcyclopentadienyl)(tert-butylammonium)titandichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluider Feststoff erhalten wurde.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 16,6 µmol bzw. 2,34 mmol.

(2) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert und 100 g Butan eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) und dann 36,4 mg des vorstehend in (1) hergestellten festen Bestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation durch Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurden 0,62 g eines Olefinpolymers erhalten und eine Haftung des Polymers an der Innenwand des Autoklaven nicht festgestellt. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $1,1 \times 10^6$ (g/mol/Stunde) und war sehr gering im Vergleich mit der Durchführung einer Behandlung unter Verwendung einer Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest.

Vergleichsbeispiel 3

(1) Modifizierung von Methylaluminoxan

Gemäß dem in Beispiel 1 von JP-A-06329714 beschriebenen Verfahren wurde eine Aluminiumoxyverbindung hergestellt. Das heißt, nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestatteten 200 ml Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 3,89 g Methylaluminoxan eingebracht und in 67 ml Toluol gelöst. Nach Abkühlen auf 5°C wurde eine durch Lösen von 12,3 g Pentafluorphenol in 50 ml Toluol hergestellte Lösung zugetropft, gefolgt von 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurde Toluol zugegeben, wobei 0,91 mmol/ml einer Toluolaufschlämmung gebildet wurden.

(2) Herstellung eines modifizierten mit Methylaluminoxan behandelten Siliciumdioxids

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer,

einem Tropftrichter und einem Thermometer ausgestatteten 200 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 4,86 g eines unter einem Stickstoffstrom bei 300°C für 5 Stunden gebrannten Siliciumdioxids (ES70X, hergestellt von Crossfield Co.) eingebracht. Toluol (100 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung zugegeben, und nach Abkühlen auf 4°C wurden 36,0 ml der in (1) hergestellten Toluolaufschlämmung des modifizierten Methylaluminioxans (0,91 mmol/ml) zuge tropft. Nach 30 Minuten Rühren bei 4°C, dann 5 Stunden bei 80°C wurde der Überstand durch Filtration entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei 11,4 g eines fluiden Feststoffs erhalten wurden.

(3) Aufbringen des Metallocens

Nachdem die Atmosphäre in einem mit einem Rührer ausgestatteten 50 ml-Kolben durch Stickstoff ersetzt war, wurden 2,10 g des in Abschnitt (2) hergestellten mit modifiziertem Methylaluminioxan behandelten Siliciumdioxids darin eingebracht. Toluol (50 ml) wurde zur Bildung einer Aufschlämmung und 6,1 ml einer Toluollösung von Dicyclopentadienylzirkoniumdichlorid (4 µmol/ml) zugegeben, gefolgt von 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur. Der Überstand wurde durch Filtration entfernt und der Rückstand zweimal mit 50 ml Toluol, einmal mit 50 ml Hexan gewaschen und dann unter vermindertem Druck getrocknet, wobei ein fluiden Feststoff erhalten wurde. Der entstandene fluide Feststoff enthielt einen unregelmäßigen Mikrofeststoff zusätzlich zu einem Träger.

Die Mengen an Zirkonium und Aluminium in 1 g des entstandenen fluiden Feststoffs betrugen 12,1 µmol bzw. 1,94 mmol.

(4) Polymerisation

Der Innenraum eines mit einem Rührer ausgestatteten Autoklaven (Innenvolumen: 400 ml) wurde evakuiert und 90 g Butan und 10 g Buten-1 eingebracht, gefolgt von Erhitzen auf 70°C. Nach Erhitzen wurde Ethylen so zugegeben, daß der Partialdruck 6 kg/cm² betrug. Nachdem der Innenraum des Systems stabil war, wurde 1 ml einer Heptanlösung von Triisobutylaluminium (1 mmol/ml) und dann 15,1 mg des vorstehend in (3) hergestellten festen Bestandteils eingebracht. Die Polymerisation wurde bei 70°C durchgeführt, während Ethylen eingeleitet wurde, um den Gesamtdruck konstant zu halten. Eine Stunde nach Beginn der Polymerisation wurde die Polymerisation unter Einbringen von 3 ml Ethanol abgebrochen. Als Ergebnis wurde 2,22 g einer nicht fixierten Form von Olefinpolymer erhalten. Die Polymerisationsaktivität pro Übergangsmetall betrug $1,2 \times 10^7$ (g/mol/Stunde) und war geringer als die von Beispiel 1.

Das entstandene Olefinpolymer wies eine SCB von 23,5, einen MFR von 0,0372 und eine BD von 0,1 l (g/ml) auf. Die Schüttdichte war geringer als die von Beispiel 1, und die Teilcheneigenschaften waren nicht gut.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Katalysator zur Olefinpolymerisation, der ein Olefinpolymer mit ausgezeichneten Teilcheneigenschaften mit hoher Polymerisationsaktivität ergibt, wenn verschiedene Metallocenkomplexe bei einer Aufschlämmungspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation angewandt werden, und ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpo-

lymers unter Verwendung des Katalysators bereitgestellt.

Patentansprüche

1. Eine Aluminiumverbindung enthaltender fester Katalysatorbestandteil, erhältlich durch Inkontaktbringen eines Trägers mit einer Organoaluminiumoxyverbindung, gefolgt von Inkontaktbringen mit einer Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest.
2. Eine Aluminiumverbindung enthaltender fester Katalysatorbestandteil nach Anspruch 1, in dem die Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest ebenfalls eine polare funktionelle Gruppe aufweist.
3. Eine Aluminiumverbindung enthaltender fester Katalysatorbestandteil nach Anspruch 1 oder 2, in dem die Verbindung mit einem elektronenanziehenden Rest ein halogeniertes Phenol ist.
4. Ein Übergangsmetall enthaltender fester Katalysatorbestandteil, erhältlich durch Inkontaktbringen des eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteils nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einer Übergangsmetallverbindung.
5. Ein Übergangsmetall enthaltender fester Katalysatorbestandteil nach Anspruch 4, in dem die Übergangsmetallverbindung eine Metallocenübergangsmetallverbindung ist.
6. Katalysator zur Olefinpolymerisation, umfassend den eine Aluminiumverbindung enthaltenden festen Katalysatorbestandteil nach einem der Ansprüche 1 bis 3, eine Übergangsmetallverbindung und eine Organoaluminiumverbindung.
7. Katalysator zur Olefinpolymerisation, umfassend den ein Übergangsmetall enthaltenden festen Katalysatorbestandteil nach Anspruch 4 und eine Organoaluminiumverbindung.
8. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers, umfassend die Polymerisation eines Olefins mit einem Katalysator für Olefinpolymerisation nach Anspruch 6 oder 7.
9. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Olefinpolymer ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymer ist.